

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01M 2/16	A1	(11) 国際公開番号 WO 93/01623 (43) 国際公開日 1993年1月21日 (21.01.1993)		
<table border="1"><tr><td data-bbox="180 380 829 1136"><p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00834 (22) 国際出願日 1992年7月2日 (02. 07. 92) (30) 優先権データ 特願平3/165866 1991年7月5日 (05. 07. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒580 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 十河 博 (SOGO, Hiroshi) [JP/JP] 〒524 滋賀県守山市梅田町2-1-401 Shiga, (JP) (74) 代理人 弁理士 片桐光治 (KATAGIRI, Mitsuji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), OA, OH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p></td><td data-bbox="829 380 1481 1136"></td></tr></table> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>			<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00834 (22) 国際出願日 1992年7月2日 (02. 07. 92) (30) 優先権データ 特願平3/165866 1991年7月5日 (05. 07. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒580 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 十河 博 (SOGO, Hiroshi) [JP/JP] 〒524 滋賀県守山市梅田町2-1-401 Shiga, (JP) (74) 代理人 弁理士 片桐光治 (KATAGIRI, Mitsuji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), OA, OH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p>	
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00834 (22) 国際出願日 1992年7月2日 (02. 07. 92) (30) 優先権データ 特願平3/165866 1991年7月5日 (05. 07. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒580 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 十河 博 (SOGO, Hiroshi) [JP/JP] 〒524 滋賀県守山市梅田町2-1-401 Shiga, (JP) (74) 代理人 弁理士 片桐光治 (KATAGIRI, Mitsuji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), OA, OH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p>				
<p>(54) Title : SEPARATOR OF BATTERY WHEREIN ORGANIC ELECTROLYTE IS USED AND PRODUCTION THERE- OF</p> <p>(54) 発明の名称 有機電解液を用いる電池用セパレータ及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A separator of a battery wherein an organic electrolyte is used, which is made of a microporous film having a matrix constituted of a polyethylene having such a molecular weight distribution that a portion having a molecular weight of 1,000,000 or above accounts for 10 wt.% or above and a portion having a molecular weight of 100,000 or less accounts for 5 wt.% or above and a polypropylene having a weight-average molecular weight of 10,000 to 1,000,000 in an amount of 5 to 45 wt.% of the total amount of polyethylene and polypropylene. The microporous film has a thickness of 10 to 500 µm, a porosity of 40 to 85 % and a maximum pore diameter of 0.05 to 5 µm. This battery separator can be readily produced by extrusion-molding a mixture of the polyethylene having the above-specified molecular weight distribution, the polypropylene having the above-specified weight-average molecular weight, an organic liquid and fine inorganic powder to form a film, and then extracting the organic liquid and the inorganic powder from the film. It has not only excellent stability but also excellent chemical resistance, mechanical strength and ion permeability, and is extremely useful as the separators of not only a lithium cell but also other primary and secondary cells wherein an organic electrolyte is used.</p>				

(57) 要約

分子量が 1,000,000 以上の部分を 10 重量%以上かつ分子量が 100,000 以下の部分を 5 重量%以上含むポリエチレン及び重量平均分子量が 10,000 ~ 1,000,000 のポリプロピレンを、ポリエチレン及びポリプロピレンの全重量に対して、5 ~ 45 重量%包含するマトリックスよりなる微多孔膜で構成され、該微多孔膜は、厚さが 10 ~ 500 μm 、気孔率が 40 ~ 85 %、最大孔径が 0.05 ~ 5 μm である事を特徴とする有機電解液を用いる電池用セパレータが開示される。この電池用セパレータは、上に規定された特定の分子量分布を有するポリエチレン及び上に規定した特定の重量平均分子量を有するポリプロピレンと、有機液体及び無機微粉体との混合物を押出成形して膜を形成し、次いで有機液体及び無機微粉体を該膜から抽出することにより容易に得ることができる。本発明のセパレータは、優れた安定性のみならず、優れた耐薬品性、機械強度およびイオン透過性能を有し、リチウム電池のみならず、有機電解液を用いるその他の一次電池及び二次電池のセパレータとして極めて有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
AU	オーストラリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GA	ガボン	MW	マラウイ
BE	ベルギー	GN	ギニア	NL	オランダ
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	NZ	ニュージーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	PL	ポーランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	PT	ポルトガル
CA	カナダ	IT	イタリア	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	RU	ロシア連邦
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SD	スーダン
CH	スイス	KR	大韓民国	SE	スウェーデン
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	SN	セネガル
CM	カメルーン	LK	スリランカ	SU	ソヴィエト連邦
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	TD	チャード
DE	ドイツ	MC	モナコ	TG	トーゴ
DK	デンマーク	MG	マダガスカル	UA	ウクライナ
ES	スペイン	ML	マリ	US	米国

明細書

有機電解液を用いる電池用セパレータ及びその製造方法
〔技術分野〕

本発明は有機電解液を用いる電池用セパレータに関する。

- 5 更に詳細には、本発明は、ポリエチレンとポリプロピレンの混合物から成り、微細な孔から成る均質な三次元の多孔構造を有していて、優れた耐薬品性、機械特性、イオン透過性能を示す、特にリチウム電池、殊に最近急速な伸びを見せている渦巻型リチウム一次電池及び二次電池あるいは、有機電解
- 10 液を用いるその他の一次電池及び二次電池に有用なセパレータ、特に安全性に優れたセパレータに関する。本発明は又、その製造方法に関する。

〔背景技術〕

- ポリオレフィン製微多孔膜としては、種々のものが知られている。例えば特開平 2 - 9 4 3 5 6 号公報には、ポリエチレン製の微多孔膜が開示されているが、機械的特性が弱い。
- また、特開昭 6 4 - 7 0 5 3 8 号公報には超高分子量ポリエチレンとポリプロピレンの組成物よりなる微多孔膜の開示があるが、ポリマーの押出温度が高いので有機液体（製膜後に
- 20 抽出して膜に多孔性を賦与する目的で用いる可塑剤）を用いる製膜の場合は有機液体の分解等により製膜が困難である。
- また、特公昭 4 6 - 4 0 1 1 9 号公報には、ポリプロピレン製の微多孔膜が開示されているが、均質な三次元の多孔構造

をとらず、気孔率が30～40%と低くイオン透過性能が悪いという問題点があった。また、上記3件の公報に記載されている膜は、リチウム電池、特に最近急速な伸びを示している渦巻型リチウム一次電池及び二次電池、あるいは、有機電
5 解液を用いるその他の一次電池及び二次電池のセパレータとして用いた場合、特にその安全性に問題があった。

本発明でいう“安全性に”について以下に説明する。、電池を外部短絡させた場合、短絡電池によるジュール熱で電池が発熱して温度上昇し、その際、電池のセパレータ、すなわち
10 多孔膜が温度上昇により変形し、該多孔膜の孔径が小さくなって電気抵抗（透気度に対応する）が増大する温度、あるいは、さらに熔融無孔化してフィルム化する温度（該多孔膜の透気度が500sec/100cc・枚以上になる温度を無孔化温度という）が、低ければ低い程、より低温でイオンの
15 流れを阻止し、電池内温度の上昇を防止することができるので、電池内部温度がリチウム等の融点あるいは有機電解液の引火点に至らず発火事故等を未然に防げて安全である。さらに重要なことは、一旦上昇した電池内部温度は、たとえセパレータの電気抵抗が上昇したとしても急激には低下せずある
20 いは、温度上昇が続く可能性のあることである。熔融無孔化した電池セパレータは、更に温度が上昇すると熔融粘度が低下して、ある温度に至ると破れてしまう。このセパレータに破れが発生する温度（膜破れ温度と呼ぶ。この温度で実質的

に透気度はゼロとなる)が高ければ高い程、イオンの流れを阻止する時間も長く確実に温度上昇を防止できて非常に安全性が高いと言える。本発明者は、従来のセパレータでは認識されていなかった特性、すなわち、膜破れ温度と無孔化温度との差が上記の安全性の決定要因であることを認識した。即ち、この差が大きいセパレータは安全性の高い電池セパレータということができる。

さらに、詳細に述べると、ポリエチレン（超高分子量ポリエチレン、高分子量ポリエチレン、または超高分子量ポリエチレンと高分子量ポリエチレンの混合物）のみからなるセパレータは、無孔化温度は低い、膜破れ温度も低く安全性が高いとは言えない。

一方、ポリプロピレンのみからなるセパレータは、無孔化温度が高く安全性が低い。

従来、超高分子量ポリエチレンは、機械的特性に優れるが、流動性に劣るため成形性が悪い。機械的特性の向上した微多孔膜を得るために、超高分子量ポリエチレン、無機微粉体、有機液体の混合物を押出成形すると、成形時の圧力上昇などが発生し成形が困難であった。また、超高分子量ポリエチレン、高分子量ポリエチレン、無機微粉体、有機液体の混合物の組合せが考えられるが、押出成形した場合、超高分子量ポリエチレンの割合を増加させると成形時の圧力上昇などが発生し成形が困難で超高分子量ポリエチレンの割合を増加でき

チレン、ポリプロピレンとしては上に述べたものが用いられ、もし望まれれば、上記した他のポリオレフィンを更に用いることができる。

無機微粉体としては、シリカ、マイカ、タルク、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、合成ゼオライトなどが挙げられ、シリカが好ましい。無機微粉体の粒径は0.005～0.5 μm が好ましい。

有機液体としては、ソリュビリティ パラメーター (solubility parameter、略してS P 値) が7.7～10.0のものが用いられる。S P 値は、ポリマーの溶媒に対する溶媒性を示す指標として用いられるパラメータである (H. Burrell and B. Immerrut in "Polymer Handbook", 1966, Part IV, page 34)。

そのような有機液体の具体的な例としては、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどのフタル酸エステル、セバシン酸ジオクチルなどのセバシン酸エステル、アジピン酸ジオクチルなどのアジピン酸エステル、トリメリット酸トリオクチルなどのトリメリット酸エステル、リン酸トリブチル、リン酸オクチルジフェニールなどのリン酸エステル、流動パラフィン等、或いはそれらの混合物が挙げられる。これらのうち、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、流動パラフィン、或いはそれらの混合物が特に好ましい。

本発明の製造方法を次に詳しく説明する。

ず機械的特性の向上ができなかった。

このような状況下にあつて、本発明者は、有機電解液を用いる従来の電池用セパレータの上記の諸欠点を有さず且つ優れた安全性を有する電池用セパレータを開発すべく鋭意研究
5 の結果、特定の分子量分布を有するポリエチレンと特定の範囲の重量平均分子量を有するポリプロピレンとをポリマー成分とし、それと無機微粉体、有機液体よりなる混合物を製膜原料として用いることについて検討したところ、ポリエチレンの分子量分布において超高分子量部分の割合を増大しても、
10 膜成形時の圧力上昇もなく、機械的特性に優れ、安全性についても優れた、有機電解液を用いる電池用セパレータが得られる事を知見した。

従つて、本発明の1つの目的は、特定の分子量分布を有するポリエチレンと特定範囲の重量平均分子量を有するポリプロピレンとの混合物を用いる事により、微細な孔からなる均質な三次元の多孔構造を有し、且つ優れた耐薬品性、機械的特性、透過性能を示す、特にリチウム電池、特に最近急速な伸びを示している渦巻型リチウム一次電池及び二次電池、あるいは、有機電解液を用いるその他の一次電池及び二次電池
20 に有用なセパレータ、特に優れた安全性を持つセパレータを提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の安全性の高い、有機電解液を用いる電池用セパレータの製造方法を提供することにある。

ある。

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴及び諸利益は、以下に添付の図面を参照して述べる詳細な説明及び添付の特許請求の範囲の記載から明らかになる。

5 〔発明の開示〕

即ち、本発明によれば、有機電解液を用いる電池用セパレータにして、分子量が100万以上の部分を10重量%以上かつ分子量が10万以下の部分を5重量%以上含むポリエチレン及び重量平均分子量が1万～100万のポリプロピレン
10 を包含するマトリックスよりなる微多孔膜で構成され、該ポリプロピレンの量はポリエチレン及びポリプロピレンの全重量の5～45重量%であり、該微多孔膜は、厚さが10～500 μ m、気孔率が40～85%、最大孔径が0.05～5 μ mである事を特徴とするセパレータが提供される。

15 更に、本発明によれば、有機電解液を用いる電池用セパレータの製造方法にして、

(a)分子量が100万以上の部分を10重量%以上かつ分子量が10万以下の部分を5重量%以上含むポリエチレン、重量平均分子量が1万～100万のポリプロピレン、有機液
20 体及び無機微粉体を混合し、該ポリプロピレンの量はポリエチレン及びポリプロピレンの全重量の5～45重量%であり、

(b)得られる混合物を押出成形してフィルムを形成し、そして

(c)有機液体及び無機微粉体をフィルムから抽出する、
ことを包含する製造方法が提供される。

本発明のセパレータを構成する微多孔膜のマトリックスは、
上述したように、特定の分子量分布を有するポリエチレンと
5 特定の重量平均分子量を有するポリプロピレンを包含する。

本発明に用いられるポリエチレンは、分子量が100万以上
上の部分が10重量%以上でかつ分子量が10万以下の部分
が5重量%以上である。更に好ましくは、分子量が100万
以上の部分が15重量%以上でかつ分子量が10万以下の部
10 分が10重量%以上である。

このポリエチレンは、低圧法ポリエチレン、中圧法ポリエ
チレン、高圧法ポリエチレンのいずれであってもよいが、低
圧法ポリエチレンが好ましい。又、2種以上のポリエチレン
の混合物も、混合物全体で分子量が100万以上の部分
15 10重量%以上でかつ分子量が10万以下の部分が5重量%
以上であるという条件を満足する限り、用いることができる。

ポリプロピレンは重量平均分子量が1万～100万のもの
であることが必要である。ポリプロピレンの単独重合体、及
びプロピレンと更に好ましくは5万～80万、更に好ましく
20 は8万～60万である。

本発明に用いられるポリプロピレンは、プロピレンの単独
重合体、及びプロピレンとエチレンとの共重合体を包含し、
又、それらの混合物であっても良い。

ポリエチレンの分子量が100万以上の部分の割合が10%未満では機械的特性が弱くて電池用セパレータとして使用できない。80重量%を越えると流動的特性が悪く押出成形が困難となる。

- 5 又、ポリエチレンの分子量が10万以下の部分の割合が5%未満では無孔化温度が上昇してしまい安全性に劣る。又、60%を越えると機械的強度が弱くて電池用セパレータとしての使用が困難となる。

本発明のセパレータを構成する微多孔膜のマトリックスに
10 おいて、重量平均分子量が1万～100万のポリプロピレンの量は、ポリエチレンとポリプロピレンの合計重量に対して、5～45重量%である。更に好ましくは7～35重量%である。ポリプロピレンが5重量%未満の場合には、安全性における膜破れ温度が低下してしまい安全性に劣る。又45重量
15 %を越えると安全性における無孔化温度が上昇するとともに均一な膜が得にくく強度が低下する。

本発明のセパレータを構成する微多孔膜のマトリックスは、上記の分子量分布を有するポリエチレン及び上記の範囲の重量平均分子量を有するポリプロピレンに加え、他のポリオレ
20 フィンを、上記のポリエチレン及びポリプロピレンならびに他のポリオレフィンよりなるマトリックスの重量に対して30重量%まで、好ましくは20重量%までの範囲で含むことができる。他のポリオレフィンとは、エチレン、プロピレン、

ブテン-1、メチルブテン、メチルペンテン等のオレフィンの単独重合体あるいは共重合体を含む。

本発明のセパレータを構成する多孔膜は、厚さが10～500 μm 、好ましくは20～200 μm である。気孔率は450%～85%，好ましくは45～70%である。最大孔径は0.05 μm ～5 μm 、好ましくは0.1～2 μm である。

厚さが10 μm 未満では、薄すぎるために機械的特性が弱い。厚さが500 μm を越えると、厚すぎるためにイオンの透過性能が悪くなる。気孔率が40%未満では、イオンの透過性能が悪くなってしまふ。気孔率が85%を越えると機械的特性が弱くなる。最大孔径が0.05 μm 未満では、孔径が小さすぎてイオンの透過性能が悪くなる。最大孔径が5 μm を越えると機械的特性が低下する。

上記したように、本発明の電池用セパレータは、(a)分子15 量が100万以上の部分を10重量%以上かつ分子量が10万以下の部分を5重量%以上含むポリエチレン、重量平均分子量が1万～100万のポリプロピレン、有機液体及び無機微粉体を混合し、該ポリプロピレンの量はポリエチレン及びポリプロピレンの全重量の5～45重量%であり；(b)得ら20 れる混合物を押出成形して膜を形成し；そして(c)有機液体及び無機微粉体を該膜から抽出することにより製造することができる。

本発明の電池用セパレータの製造方法に用いられるポリエ

10

本発明の方法の工程（a）において、分子量が100万以上の部分が10重量%以上でかつ分子量が10万以上の部分が5重量%以上であるポリエチレン、重量平均分子量が1万～100万のポリプロピレン（該ポリエチレンと該ポリプロ
5 ピレンの合計重量に対して5～45重量%）、有機液体及び無機微粉体を、その合計重量に対して、該ポリエチレン及び該ポリプロピレンの合計量は10～60重量%、好ましくは12～50重量%であり、無機微粉体の量は10～50重量%、好ましくは15～35重量%であり、有機液体の量は3
10 0～75重量%、好ましくは40～65重量%、となるような配合量で混合する。

この時、ポリエチレンとポリプロピレンとの合計量が10重量%未満では、機械的特性が弱く、成形性も悪い。また、60重量%を越えると、気孔率が低く透過性能に劣り好ま
15 しくない。無機微粉体の量が10重量%未満では、混合物は粉末状或いは顆粒状とならず、押出成形機への投入が困難となる。また、50重量%を越えると、押出成形時の流動性が悪く、かつ得られる成形品は脆く使用に耐えられない。有機液体の量は、30重量%未満では、気孔形成に対する寄与率が
20 低下し、高い気孔率、高いイオン透過性能を持つ微多孔膜が得られない。また、75重量%を越えると、成形が難しく、機械的特性も弱い物しか得られず好ましくない。

本発明の方法の工程（a）では、基本的には、ポリエチレ

ン、ポリプロピレン、無機微粉体、有機液体の4つの成分が混合される。しかし、上記したように、上記の特定の分子量分布を有するポリエチレン及び特定の重量平均分子量を有するポリプロピレンの他に、該ポリエチレン及び該ポリプロピレン以外のポリオレフィンを添加混合することができる。そのような他のポリオレフィンの種類及び量については、セパレータを構成する微多孔膜のマトリックスについて説明した通りである。

更に、本発明の効果を大きく阻害しない範囲で、もし望まれるならば、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、成形助剤などを添加することができる。

上記した各成分の混合には、スーパーミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダーなどの混合機による通常の混合方法を用いることができる。

この混合物は、押出機、バンバリーミキサー、二本ロール、ニーダーなどの溶触混練機により混練することができるが、工程(b)における本発明方法に用いられる溶融成形方法としては、Tダイ法、インフレーション法、中空のダイスを用いた押出成形、また混合物を直接押出機、ニーダールーダーなどの混練・押出機能を有する装置で成形することも可能である。

このようにして、工程(b)において厚さ10~500 μ mの膜が得られる。

1 2

次に、工程（c）において、工程（c）で得られた膜から有機液体及び無機液体を抽出する。この抽出は、まず有機液体を抽出し、その後、無機微粉体を抽出することが好ましい。

膜中の有機液体の抽出は、該有機液体の溶剤によって行う。

- 5 抽出に用いる溶剤としては、有機液体を溶解し得るものであり、目的の多孔膜のマトリックスとなるポリエチレン及びポリプロピレンよりなるポリマー成分（場合によってはその他のポリオレフィンを含む）を実質的に溶解しないものが用いられる。そのような溶剤の例としては、メタノール、アセトン、及び 1、1、1-トリクロロエタンなどのハロゲン
- 10 化炭化水素が挙げられるが、ハロゲン化炭化水素が特に好ましい。抽出は、回分法、向流多段法などの一般的な抽出法により容易に行うことができる。有機液体の抽出が終わった半抽出微多孔膜は、もし望まれるならば、溶剤の乾燥除去を行
- 15 ってもよい。

- 次いで、無機微粉体の溶剤で無機微粉体の抽出を行う。抽出は、回分法、向流多段法などの一般的な抽出法により容易に行うことができる。抽出に用いられる溶剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ水溶液が好適
- 20 に用いられる。その他、目的の多孔膜のマトリックスとなるポリエチレン及びポリプロピレンよりなるポリマー成分（場合によってはその他のポリオレフィンを含む）を実質的に溶解せず、無機微粉体を溶解するものであれば、無機微粉

体の溶剤は何ら限定されるものではない。

また、孔径を変化させたり、気孔率を変えるために、或いは強度を高めるために有機液体、無機微粉体の一方または両方を抽出して得られる微多孔膜を一軸または二軸に延伸を行うこともできる。

有機液体および無機微粉体の抽出を終了した微多孔膜中には有機液体、無機微粉体が膜の性能を損なわない範囲で残存することが許される。有機液体の微多孔膜中での許される残存量は、膜の重量に対して、3重量%以下、好ましくは2重量%以下であり、無機微粉体の微多孔膜中での許される残存量は、膜の重量に対して、3重量%以下、好ましくは2重量%以下である。

また、本発明の更に他の態様によれば、分子量が1,000,000以上の部分を10重量%以上かつ分子量が100,000以下の部分を5重量%以上含むポリエチレン、重量平均分子量が10,000～1,000,000のポリプロピレン及び無機微粉体よりなり、該ポリプロピレンの量はポリエチレン及びポリプロピレンの全重量の5～45重量%である微多孔膜から、無機微粉体を抽出することを特徴とする有機電解液を用いる電池用セパレータの製造方法が提供される。

前述したようにリチウム電池、特に最近急速な伸びを示している渦巻型リチウム一次電池および二次電池、或いは有機電解液を用いるその他の一次電池および二次電池のセパレータとして、超高分子量ポリエチレン、高分子量ポリエチレン、
5 ポリプロピレン、通常の超高分子量ポリエチレンとポリプロピレンの混合物、または通常の超高分子量ポリエチレンと高分子量ポリエチレンの混合物のようなポリマーをマトリックスとするセパレータを用いた場合、安全性に問題がある。更に、超高分子量ポリエチレン、高分子量ポリエチレン、また
10 は超高分子量ポリエチレンと高分子量ポリエチレンの混合物をマトリックスとするセパレータは、ポリエチレンの融点である135～140℃で溶融無孔化し、更に温度を上昇させていくと約150℃で膜破れが発生する。また、ポリプロピレンからなるセパレータは、ポリプロピレンの融点が165
15 ℃と高いため、膜が無孔化する温度が高く、又約170℃になると膜破れが発生する。通常の超高分子量ポリエチレンとポリプロピレンの混合物からなる微多孔膜は、無孔化する温度がポリプロピレンの融点に近く約155℃で無孔化し、約170℃で膜が破れるため、膜破れ温度と無孔化温度の差が
20 小さい。それに対し、本発明の、特定の分子量を有するポリエチレンおよび特定の重量平均分子量を有するポリプロピレンを基本ポリマー成分とするマトリックスからなる微多孔膜により構成される電池セパレータは、溶融無孔化する温度

が135～140℃、膜破れが発生する温度が約170℃近くに達し、膜破れ温度と無孔化温度との差が30～35℃あり従来の電池セパレータに比較して非常に高い安全性を有する。

5 本発明の電池セパレータは特に下記の優れた特性を有する。

25℃において挟持固定された状態にある該セパレータを加熱処理した時、処理温度が135℃以上の温度において、該セパレータの透気度が25℃における透気度の少なくとも2倍以上となり、かつ膜破れ温度と無孔化温度との差が少なくとも20℃以上ある特性を有する。この膜破れ温度及び無孔化温度の評価方法については、後記の安全性試験の項に記載する。

この特性は、本発明のセパレータを特にリチウム電池用セパレータに用いた場合、安全性の点で非常に有用であり、本
15 発明のセパレータはリチウム電池用セパレータとして特に最適である。

このように、本発明のセパレータは、微細な孔からなる均質な三次元の多孔構造を有していて、優れた安全性のみならず、耐薬品性、優れた機械的特性および高い気孔率、高い透過性能を備えており、リチウム電池、特に最近急速な伸びを示している渦巻型リチウム一次電池および二次電池のみならず、有機電解液を用いるその他の一次電池および二次電池のセパレータとして極めて有用である。

〔発明を実施するための最良の形態〕

以下本発明を実施例により更に詳しく説明する。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本発明のセパレータについての諸特性は次の試験方法により

5 評価した。

1. 膜厚さ：ダイヤルゲージにて読み取った(最少目盛 $1\ \mu\text{m}$)

2. 最大孔径：ASTM E-128-61に準拠した。エタノール中でのバブルポイントより算出した。

10

3. 気孔率：
$$\text{気孔率} = \left\{ 1 - \frac{100 \cdot X}{Y \cdot Z} \right\} \times 100 \quad [\%]$$

X：膜の重さ $[\text{g} / \text{d m}^2]$

Y：ポリマーの比重

Z：膜の厚さ $[\mu\text{m}]$

15 4. 透気度：JIS-P-8117に準拠した。25℃で測定した。

5. 分子量：GPCにより測定した。

ポリエチテン、ポリプロピレン或いはその混合物の1, 2, 4-トリクロロベンゼン0.05%溶液を140℃でWAT
20 ERS Associates Co., U.S.A.製の150C-GPCを用いて、インジェクション量500 μl で、カラムはShodex GPC AT-807/S と Tosoh TSK-GEL GMH6-HT を直列使用して測定した。

分子量のcalibrationはポリスチレンの標準試料を用いて

行った。ポリエチレンとポリプロピレンの混合物のそれぞれの分子量の測定はGPCの接続したPERKIN ELMER、U.S.A. 社製フーリーエ変換赤外分光光度計(FI-IR)1760-Xによりポリエチレンとポリプロピレンの吸収を分離して計測できる。

- 5 特定の分子量部分の割合はGPCチャートの積分曲線より求めた。重量平均分子量はGPCより求めた。

超高分子量ポリエチレンに関しては粘度平均分子量の値を記載した。比較例2, 6に示した様に粘度平均分子量300万のポリエチレンはGPCでの重量平均分子量が140万であ
10 った。しかし、分子量の分布の仕方によりこの対応は変化する。本発明のセパレータはポリエチレンの分子量分布を特定のものにする事が必要である。

6. ポリプロピレン量:

ポリエチレンとポリプロピレン量の割合の測定はセパレー
15 タをフィルム化してFI-IRにより行った。

7. ポリエチレン粘度平均分子量: 溶剤(デカリン)を用い、測定温度135℃で測定し、粘度 $[\eta]$ から次式により算出した。

$$[\eta] = 6.2 \times 10^{-4} M_v^{0.7} \text{ (Chiang の式)}$$

20 8. ポリプロピレン粘度平均分子量: 溶剤(テトラリン)を用い、測定温度135℃で測定し、粘度 $[\eta]$ から次式により算出した。

$$[\eta] = 0.80 \times 10^{-4} M_v^{0.8} \text{ (Parrini の式)}$$

9. 安全性試験：100mm×100mmテフロンシート
(厚さ2mm)の内側を80mm×80mmくり抜き枠を作り、枠に試験用サンプルをクリップで全周を固定する。これを所定温度に設定されたギアオープン中に30分間放置した後、試験用サンプルを取り出し、25℃まで空冷する。その後、クリップを取り除き、該微多孔膜の透気度を25℃雰囲気下で測定する。この時の透気度が500sec/100cc・枚を超えると時のギアオープン温度を無孔化温度とした。また、膜の破れが認められるようになる時のギアオープン処理温度を膜破れ温度とした。

実施例 1

- 微粉シリカ13容量%(23.2重量%)とジオクチルフタレート60容量%(53.6重量%)をスーパーミキサーで混合し、これに粘度平均分子量3,000,000の超高分子量ポリエチレン9容量%(7.8重量%)と重量平均分子量200,000のポリエチレン9容量%(7.8重量%)とのポリエチレン混合物、及び粘度平均分子量400,000のポリプロピレン9容量%(7.4重量%)を添加し、再度スーパーミキサーで混合した。該混合物を30mm/m二軸押出機に450mm幅のTダイを取り付けたフィルム製造機で膜厚さ100μmの膜状に成形した。成形された膜は、1, 1, 1-トリクロロエタン中で5分間浸漬しジオクチルフタレートを抽出した後乾燥し、更に80℃の20%苛性ソーダ中に30分間浸漬して微粉シリカを抽

出し、水洗した後乾燥した。得られた膜の特性を表1に示す。

用いたポリエチレン混合物のGPC測定では、

5	分子量	100万以上	22	重量%
		50万以上	36	重量%
		30万以下	54	重量%
		10万以下	31	重量%

であった。このポリエチレン混合物の分子量分布を図1に示す。

又、用いたポリプロピレンのGPC測定では、重量平均分子
10 子量が51万であり、

100万以上	12	重量%
50万以上	27	重量%
30万以下	44	重量%
10万以下	23	重量%

15 であった。このポリプロピレンの分子量分布を図2に示す。

実施例2

実施例1で得られた膜を120℃に加熱されたロール延伸機により縦方向に3倍延伸し続いて125℃の雰囲気中で5秒間熱処理を行った。得られた膜の特性を表1に示す。

20 この膜の室温での広角X線解析を行なった。

ポリエチレンの(110)及びポリプロピレンの(110)を用いて配向度を求めたところ両者の配向度は等しく92%であった。

次に高温広角X線解析を行なった。

140℃での写真ではポリエチレン(100)にアモルファスハローと配向した結晶の回折が混在しているのが観測された。

- 5 又、ポリプロピレン(110)はこの時点で配向性が低下していた。

145℃ではポリエチレンのアモルファスハローとポリプロピレンの無配向な回折像が観測できた。

- 10 以上の結果より室温ではポリエチレンとポリプロピレンは延伸方向に一軸配向しているが、140℃では1部ポリエチレンが融解してはいるが、依然として配向した結晶が残っており、ポリプロピレンも配向性は低下しているが結晶として存在している事が判った。

- 15 145℃ではポリプロピレンの結晶は完全に無配向になっている事が判った。これらによりポリプロピレンはセパレータの母材であるポリエチレン中に非常に微細に分散液した島構造を取っていると思われる。

実施例 3

- 20 微粉シリカ 13 容量% (23.2重量%) とジオクチルフタレート 60 容量% (53.6重量%) をスーパーミキサーで混合し、これに粘度平均分子量約 1,000,000 の超高分子量ポリエチレン 9 容量% (7.8重量%) と重量平均分子量 100,000 のポリエチレン 9 容量% (7.8重量%) とのポリエチレン混合物、及

21

び粘度平均分子量約 160,000 のポリプロピレン 9 容量% (7.4 重量%) を添加した他は、実施例 1 と同様に行った。得られた膜を 120℃ に加熱されたロール延伸機により縦方向に 3 倍に延伸し続いて 125℃ の雰囲気中で 5 秒間熱処理を行った。

5 得られた膜の特性を表 1 に示す。

用いたポリエチレン混合物の GPC 測定では

10	分子量	100 万以上	14 重量%
		50 万以上	25 重量%
		30 万以下	66 重量%
		10 万以下	45 重量%

であった。

又、用いたポリプロピレンは GPC により重量平均分子量が 24 万であり

15	分子量	100 万以上	5 重量%
		50 万以上	12 重量%
		30 万以下	70 重量%
		10 万以下	51 重量%

であった。このポリプロピレンの分子量分布を図 2 に示す。

次に透過型電子顕微鏡 (TEM) の観察を行なった。試料
20 を 4 酸化ルテニウム蒸気染色 (1% 水溶液) を施した後、メ
タクリル樹脂に包埋 (硬化条件 60℃ × 24 hr) してウルトラ
ミクロトームで 60 ~ 80 nm 程度の超薄切片を作成し、
カーボン膜を張った検鏡用グリッドに載せクロロホルムにて

2 2

包埋樹脂を溶解し、カーボンを6 nm程度コーティングして
検鏡試料とした。透過型電子顕微鏡はH I T A C H I H -
5 0 0 を使用し加速電圧1 0 0 k Vで観察した。得られた顕
微鏡写真を図3に示す。図3のイラストレーションを図4に
5 示す。図4において、1は空孔を示し、2は結晶粒を示す。
図3の顕微鏡写真において、非晶部が染色されて黒く見える。
図3及び図4において、棒上のはポリエチレンかポリプ
ロピレンか不明であるが結晶粒と思われる（長軸100nm 短軸
15nm程度）。1 5 0 n m以上の大きなドメインは観測できず
10 ポリエチレンとポリプロピレンの混合は非常に微細である事
が判った。尚、上記の通り、図3及び図4において、微細構
造を持たない白い部分（図4の1で示したところ）は空孔で
ある。

実施例 4

15 微粉シリカ 1 3 容量% (23.1重量%) とジオクチルフタレ
ート 6 0 容量% (53.6重量%) をスーパーミキサーで混合し、
これに実施例1で用いた粘度平均分子量 3,000,000 の超高
分子量ポリエチレンを1 2 容量% (10.4重量%)と実施例1で
用いた重量平均分子量 200,000 のポリエチレンを1 2 容量
20 % (10.4重量%)とのポリエチレン混合物、及び粘度平均分子
量 400,000 のポリプロピレン 3 容量% (2.5重量%) を添加
した他は、実施例1と同様に行った。得られた膜を1 2 0 ℃
に加熱されたロール延伸機により縦方向に3倍に延伸し続い

23

て125℃の雰囲気中で5秒間熱処理を行った。得られた膜の特性を表1に示す。

実施例5

微粉シリカ12容量% (21.5重量%) とジオクチルフタレート62容量% (58.9重量%) をスーパーミキサーで混合し、これに粘度平均分子量 1,000,000 の超高分子量ポリエチレン16容量% (14重量%) と重量平均分子量 100,000 のポリエチレン5容量% (4.4重量%) との混合物、及び粘度平均分子量 160,000 のポリプロピレン5容量% (4.1重量%) を添加した他は、実施例1と同様に行った。得られた膜を120℃に加熱されたロール延伸機により縦方向に3倍に延伸し続いて125℃の雰囲気中で5秒間熱処理を行った。得られた膜の特性を表1に示す。

ポリエチレン混合物のGPC測定では

15	分子量	100万以上	21	重量%
		50万以上	37	重量%
		30万以下	51	重量%
		10万以下	28	重量%

であった。

20 ポリプロピレンのGPC測定結果は、実施例3と同じであった。

実施例 6

微粉シリカ 13 容量% (25.3重量%) とジオクチルフタレート 60 容量% (54.1重量%) をスーパーミキサーで混合し、これに粘度平均分子量 3,000,000 の超高分子量ポリエチレン 14 容量% (12.3重量%) と粘度平均分子量 1,000,000 の超高分子量ポリエチレン 2 容量% (1.8重量%) と重量平均分子量 100,000 のポリエチレン 5 容量% (4.4重量%) とのポリエチレン混合物、及び粘度平均分子量 160,000 のポリプロピレン 5 容量% (4.1重量%) を添加した他は、実施例 1 と同様に行った。得られた膜を 120℃ に加熱されたロール延伸機により縦方向に 3 倍に延伸し、続いて 125℃ の雰囲気で 5 秒間熱処理を行った。得られた膜の特性を表 1 に示す。

ポリエチレン混合物の GPC 測定では

15	分子量	100 万以上	30 重量%
		50 万以上	47 重量%
		30 万以下	42 重量%
		10 万以下	23 重量%

であった。

ポリプロピレンの GPC 測定結果は実施例 3 と同じであった。

実施例 7

微粉シリカ 13 容量% (23.2重量%) とジオクチルフタレート 60 容量% (53.6重量%) をスーパーミキサーで混合し、

これに粘度平均分子量 3,000,000 の超高分子量ポリエチレン 9 容量% (7.8重量%)と重量平均分子量 200,000 のポリエチレン 9 容量% (7.8重量%)とのポリエチレン混合物、及び粘度平均分子量 400,000 のポリプロピレン 9 容量% (7.4重量%)を添加し、再度スーパーミキサーで混合した。該混合物を 30 m / m 二軸押出機に 450 mm 幅の T ダイを取り付けたフィルム製造機で膜厚さ 200 μ m の膜状に成形した。成形された膜は、1, 1, 1-トリクロロエタン中で5分間浸漬しジオクチルフタレート抽出した後乾燥し、更に80℃の20%苛性ソーダ中に30分浸漬し、水洗した後乾燥した。120℃に加熱されたロール延伸機により縦方向に3倍に延伸し、続いて125℃の雰囲気中で5秒間熱処理を行い、さらに120℃に加熱されたテンター式延伸機により横方向に2倍に延伸した。得られた膜の特性を表1に示す。

用いたポリエチレン混合物及びポリプロピレンのGPC測定結果は実施例1と同じであった。

実施例 8

微粉シリカ 20 重量%とジオクチルフタレート 56 重量%をスーパーミキサーで混合し、これにGPCで求めた重量平均分子量 650,000 の単一の高密度ポリエチレン 21.6 重量%とGPCで求めた重量平均分子量 510,000 のポリプロピレン 2.4 重量%を添加し、再度スーパーミキサーで混合した。該混合物を実施例1と同様にして微多孔膜を得た。得ら

26

れた微多孔膜を120℃に加熱されたロール延伸機により縦方向に3倍に延伸し、続いて125℃の雰囲気中で5秒間熱処理を行なった。得られたセパレータの特性を表1に示す。

用いたポリエチレンのGPC測定では

5	分子量	100万以上	20	重量%
		50万以上	33	重量%
		30万以下	55	重量%
		10万以下	30	重量%

であった。

- 10 又、用いたポリプロピレンのGPC測定結果は実施例1と同じであった。

実施例9

- 高密度ポリエチレンの量を22.8重量%、ポリプロピレンの量を1.2重量%にした以外は実施例8と同じにしてセパレータを得た。特性を表1に示す。

実施例10

GPCで求めた重量平均分子量が1,100,000の単一のポリエチレンを用いた以外は実施例8と同様にしてセパレータを作った。得られたセパレータの特性を表1に示す。

- 20 用いたポリエチレンのGPC測定では

分子量	100万以上	30	重量%
	50万以上	50	重量%
	30万以下	30	重量%

27

10万以下

6 重量%

であった。

実施例 11

G P Cで求めた重量平均分子量が 490,000 の単一のポリ
 5 エチレンを用いた以外は実施例 8 と同様にしてセパレータを
 作った。得られたセパレータの特性を表 1 に示す。

用いたポリエチレンの G P C 測定より

10	分子量	100万以上	10 重量%
		50万以上	21 重量%
		30万以下	70 重量%
		10万以下	40 重量%

であった。このポリエチレンの分子量分布を図 1 に示す。

比較例 1

微粉シリカ 13 容量% (23.1重量%) とジオクチルフタレ
 15 ート 60 容量% (53.6重量%) をスーパーミキサーで混合し、
 これに粘度平均分子量 3,000,000 の超高分子量ポリエチレ
 ン 13.5 容量% (11.7重量%) と重量平均分子量 200,000 の
 ポリエチレン 13.5 容量% (11.7重量%) とのポリエチレン
 混合物を用い、且つポリプロピレンは用いなかった他は、実
 20 施例 1 と同様に微多孔膜を得た。得られた微多孔膜を 120
 °C に加熱されたロール延伸機により縦方向に 3 倍に延伸し、
 続いて 125 °C の雰囲気中で 5 秒間熱処理を行った。得られた
 微多孔膜の特性を表 2 に示す。ポリエチレン混合物の G P C

測定結果では実施例 1 と同じであったが、ポリプロピレンが入っていないために膜破れ温度が低かった。

又、成膜時に押出圧が高くなると共に押出し量の変動が起き、均一な膜を得にくかった。

5 比較例 2

微粉シリカ 13 容量% (23.2 重量%) とジオクチルフタレート 60 容量% (53.9 重量%) をスーパーミキサーで混合し、これに粘度平均分子量 3,000,000 (重量平均分子量は 1,400,000) の超高分子量ポリエチレン 13.5 容量% (11.8 重量%)
10 、粘度平均分子量 400,000 のポリプロピレン 13.5 容量% (11.1 重量%) を添加した他は、実施例 1 と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜を 120℃ に加熱されたロール延伸機により縦方向に 3 倍に延伸したが膜破れが発生しサンプルが得られなかった。

15 用いた超高分子量ポリエチレンの GPC 測定では

分子量	100 万以上	40 重量%
	50 万以上	62 重量%
	30 万以下	25 重量%
	10 万以下	4 重量%

20 であって本発明に規定されているポリエチレンの分子量分布からはずれており、又、ポリプロピレンの割合が 48.5 重量% と本発明における上限値である 45 重量% を越えたため機械的強度が弱いものとなった。

比較例 3

微粉シリカ 13 容量% (23.2 重量%) とジオクチルフタレート 60 容量% (53.9 重量%) をスーパーミキサーで混合し、これに重量平均分子量 200,000 のポリエチレン 13.5 容量% (11.8 重量%)、粘度平均分子量 400,000 のポリプロピレン 13.5 容量% (11.1 重量%) を添加した他は、実施例 1 と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜を 120℃ に加熱されたロール延伸機により縦方向に 3 倍に延伸し、続いて 125℃ の雰囲気中で 5 秒間熱処理を行った。得られた膜の特性を表 2 に示す。

このポリエチレンを GPC 測定した所

分子量	100 万以上	4 重量%
	50 万以上	10 重量%
	30 万以下	83 重量%
	10 万以下	55 重量%

であり、分子量 100 万以上の高分子量部分の割合が少なく又、ポリプロピレンの重量分率が 48.5 重量% と大きいいため強度が弱かった。又、無孔化温度はポリプロピレンの分率が高いために高く、安全性に劣るセパレータとなった。

比較例 4

ポリプロピレン製微多孔膜として市販されているジュラガード 2500 ("Duragard", 日本国、ポリプラスチック K. K. 製) の特性を表 2 に示す。安全性試験は、無孔化せず膜が

破れてしまった。

比較例 5

G P C で求めた重量平均分子量が 200,000 の単一のポリエチレンと重量平均分子量 510,000 のポリプロピレンを用
5 いて実施例 8 と同様な処理を行なった。成膜時、膜に大きな孔が開き、均一な膜が得られず延伸もできなかった。

比較例 6

G P C で求めた粘度平均分子量 (3,000,000) (重量平均分子量は 1,400,000) の単一のポリエチレンを用いた以外は
10 実施例 8 と同様にしてセパレータを作った。ここで用いてポリエチレンの分子量分布を図 1 に示す。得られたセパレータの特性を表 2 に示す。ポリエチレンの分子量分布において、本発明に規定するポリエチレンの分子量 10 万以下の低分子量の部分の量が少ないのが理由と考えられるが、無孔化温度
15 が高い。

表 1

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
膜厚さ [μm]	100	33	38	35	35	35	40	35	36	36	36
最大孔径 [μm]	0.13	0.18	0.22	0.20	0.21	0.20	0.45	0.20	0.21	0.22	0.21
気孔率 [%]	60	61	65	63	60	59	75	61	62	63	62
透気度 [SEC/100cc・枚]	300	150	80	130	150	140	50	190	180	180	120
135℃熱処理後透気度 [SEC/100cc・枚]	850	310	250	270	320	290	130	920	1700	170	2400
無孔化温度 [℃]	135	140	140	140	140	140	140	135	132	142	130
膜破れ温度 [℃]	170	170	170	170	170	170	170	170	160	172	170
引張強性率 (縦方向)[kg/d]	1200	5600	5300	5800	5800	5900	5600	6100	6000	6200	5300
(横方向)[kg/d]	1100	550	510	510	550	570	3200	620	610	630	510
ポリエチレン											
分子量100万以上の分率[wt%]	22	22	14	22	21	30	22	20	20	30	10
50万以上の分率[wt%]	36	36	25	36	37	47	36	33	33	50	21
30万以下の分率[wt%]	54	54	66	54	51	42	54	55	55	30	70
10万以下の分率[wt%]	31	31	45	31	28	23	31	30	30	6	40
ポリプロピレンの重量平均分子量 $\times 10^{-4}$	51	51	24	51	24	24	51	51	51	51	51
ポリプロピレンの分率[wt%]	32	32	32	11	18	18	32	10	5	10	10

表 2

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
膜厚さ [μm]	35	-	35	25	-	34					
最大孔径 [μm]	0.21	-	0.22	0.05	-	0.22					
気孔率 [%]	62	-	65	45	-	64					
透気度 [SEC/100cc・枚]	120	-	100	190	-	110					
135℃熱処理後透気度 [SEC/100cc・枚]	920	-	100	190	-	110					
無孔化温度 [℃]	135	-	165	-	-	155					
膜破れ温度 [℃]	150	-	170	170	-	170					
引張弾性率 (縦方向) [kg/d]	3800	-	2500	7000	-	6200					
(横方向) [kg/d]	550	-	320	2000	-	650					
ポリエチレン											
分子量100万以上の分率[wt%]	22	40	4	-	4	40					
50万以上の分率[wt%]	36	62	9	-	9	62					
30万以下の分率[wt%]	54	25	83	-	83	25					
10万以下の分率[wt%]	31	4	55	-	55	4					
ポリプロピレンの重量平均分子量 $\times 10^{-4}$	-	51	51	-	51	51					
ポリプロピレンの分率[wt%]	0	48.5	48.5	100	32	20					

〔図面の簡単な説明〕

図 1 は、実施例 1 1 及び実施例 1 及び比較例 6 で用いたポリエチレン（実施例 1 ではポリエチレン混合物）の分子量分布（積分分布 v 、対数分子量）を示し；

- 5 図 2 は、実施例 3 及び実施例 1 で用いたポリプロピレンの分子量分布（積分分布 v 、対数分子量）を示し；

図 3 は、実施例 3 で得たセパレータ膜の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示し；

図 4 は、図 3 の顕微鏡写真のイラストレーションである。

10 〔産業上の利用可能性〕

本発明の電池セパレータは、優れた安全性のみならず、優れた耐薬品性、機械特性及びイオン透過性能を有し、リチウム電池、特に最近急速な伸びを見せている渦巻型リチウム一次電池及び二次電池、或いは有機電解液を用いるその他の一

- 15 次電池及び二次電池に有用である。

34

請求の範囲

1. 有機電解液を用いる電池用セパレータにして、分子量が
1,000,000 以上の部分を10重量%以上かつ分子量が100,
000 以下の部分を5重量%以上含むポリエチレン及び重量平
5 均分子量が10,000 ~ 1,000,000 のポリプロピレンを包含
するマトリックスよりなる微多孔膜で構成され、該ポリプロ
ピレンの量はポリエチレン及びポリプロピレンの全重量の5
~ 45重量%であり、該微多孔膜は、厚さが10 ~ 500 μ m、
気孔率が40 ~ 85%、最大孔径が0.05 ~ 5 μ mで
10 ある事の特徴とするセパレータ。
2. 分子量が1,000,000 以上の部分がポリエチレンの重量
の80重量%以下であり、分子量が100,000 以下の部分が
ポリエチレンの重量の60重量%以下である請求項1記載の
セパレータ。
- 15 3. マトリックスが更に、該ポリエチレンと該ポリプロピレ
ン以外のポリオレフィンを含むマトリックスの重量に対して30重
量%以下である請求項1又は2記載のセパレータ。
4. ポリオレフィンがエチレン、プロピレン、ブテン-1、
20 メチルブテン、メチルペンテンから選ばれたオレフィンの単
独重合体又は共重合体である請求項3記載のセパレータ。
5. 有機電解液を用いる電池用セパレータの製造方法にして、
(a)分子量が1,000,000 以上の部分を10重量%以上かつ

3 5

分子量が 100,000 以下の部分を 5 重量%以上含むポリエチレン、重量平均分子量が 10,000 ~ 1,000,000 のポリプロピレン、有機液体及び無機微粉体を混合し、該ポリプロピレンの量はポリエチレン及びポリプロピレンの全重量の 5 ~ 4

5 5 重量%であり、

(b)得られる混合物を押出成形して膜を形成し、そして

(c)有機液体及び無機微粉体を膜から抽出する、

ことを包含する製造方法。

6. 工程 (c) において、有機液体を先ず抽出した後、無機
10 微粉体を抽出する請求項 5 記載の方法。

7. 分子量が 1,000,000 以上の部分の量がポリエチレンの
80 重量%以下であり、分子量が 100,000 以下の部分がポリエチレンの 60 重量%以下である請求項 5 又は 6 記載の方法。

15 8. ポリエチレンとポリプロピレンの合計が、ポリエチレン、ポリプロピレン、無機微粉体、有機液体の全重量の 10 ~ 60 重量%である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

9. 工程 (a) の混合において、該ポリエチレン、該ポリプロピレン以外のポリオレフィンを添加混合し、該ポリオレフィンの量が、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリオレフィンの全重量の 30 重量%以下である請求項 5 ~ 7 のいずれ
20 かに記載の方法。

10. ポリオレフィンがエチレン、プロピレン、ブテン-1、

36

メチルブテン、メチルペンテンから選ばれたオレフィンの単独重合体又は共重合体である請求項9記載の方法。

11. ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリオレフィンの合計が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、
5 無機微粉体及び有機液体の全重量の10～60重量%である請求項9又は10に記載の方法。

12. 有機液体のソリュビリティパラメーターが7.7～10.0である請求項5～11のいずれかに記載の方法。

13. 有機液体が、フタル酸エステル、セバシン酸エステル、
10 トリメリット酸エステル、リン酸エステル、液状パラフィン及びその混合物から選ばれる請求項12に記載の方法。

14. 有機液体がジブチル フタレート、ジオクチル フタレート、液状パラフィン及びその混合物から選ばれる請求項13に記載の方法。

- 15 15. 有機液体の量が、ポリエチレン、ポリプロピレン、無機微粉体及び有機液体の全重量の30～75重量%である請求項5～8及び12～14のいずれかに記載の方法。

16. 有機液体の量が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、無機微粉体、有機液体の全重量の30～75
20 重量%である請求項9～14のいずれかに記載の方法。

17. 無機微粉体の平均粒径が0.005～0.5 μm である請求項5～16のいずれかに記載の方法。

18. 無機微粉体がシリカ微粉体である請求項5～17のい

ずれかに記載の方法。

19. 無機微粉体の量が、ポリエチレン、ポリプロピレン、無機微粉体及び有機液体の全重量の10～50重量%である請求項5～8及び12～18のいずれかに記載の方法。

5 20. ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリオレフィンの合計が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、無機微粉体及び有機液体の全重量の10～50重量%である請求項9～14及び17～18のいずれかに記載の方法。

21. 有機電解液を用いる電池用セパレータの製造方法にして、
10 て、分子量が1,000,000以上の部分を10重量%以上かつ分子量が100,000以下の部分を5重量%以上含むポリエチレン、重量平均分子量が10,000～1,000,000のポリプロピレン及び無機微粉体よりなり、該ポリプロピレンの量はポリエチレン及びポリプロピレンの全重量の5～45重量%で
15 ある微多孔膜から無機微粉体を抽出することを包含する製造方法。

22. 分子量が1,000,000以上の部分がポリエチレンの重量の80重量%以下であり、分子量が100,000以下の部分がポリエチレンの重量の60重量%以下である請求項21記載の方法。
20

23. 該微多孔膜が更に、該ポリエチレン、該ポリプロピレン以外のポリオレフィンを包含し、該ポリオレフィンの量が、該ポリオレフィンを含むマトリックスの重量の30重量%以

下である請求項 21 又は 22 に記載の方法。

24. ポリオレフィンがエチレン、プロピレン、ブテン-1、メチルブテン、メチルペンテンから選ばれるオレフィンの単独重合体又は共重合体である請求項 23 に記載の方法。

1/4

FIG.1

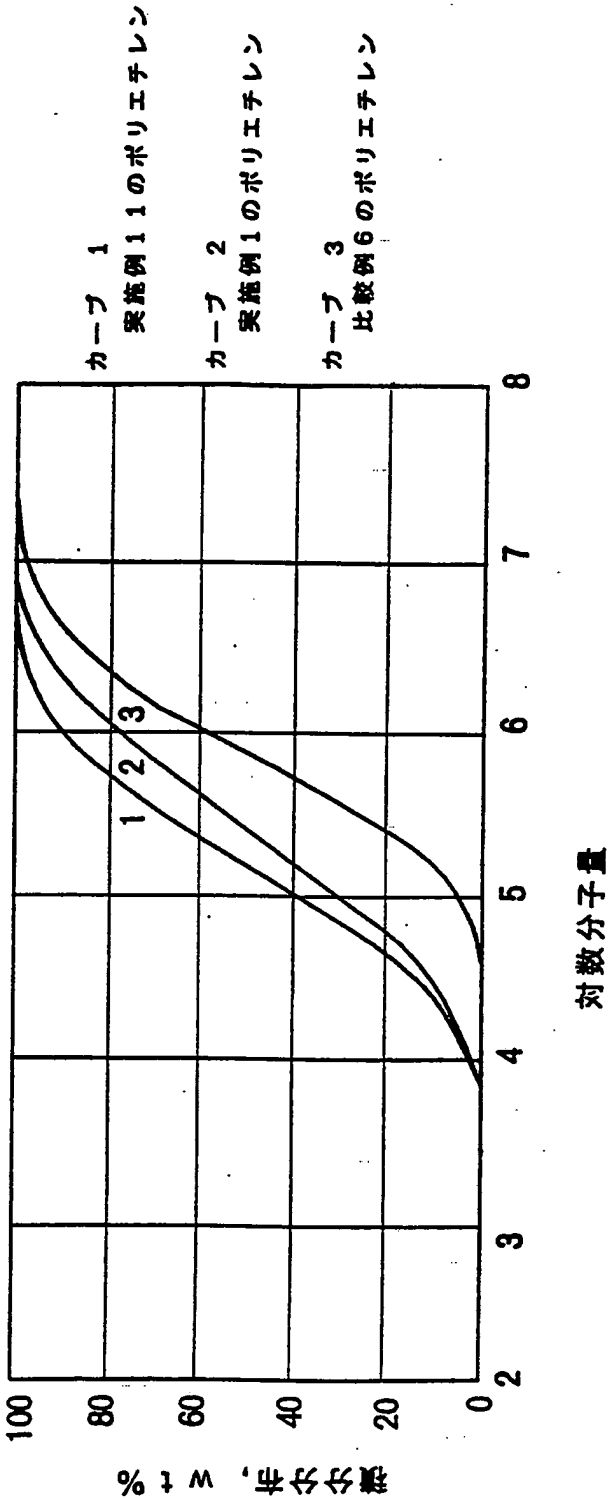


FIG.2

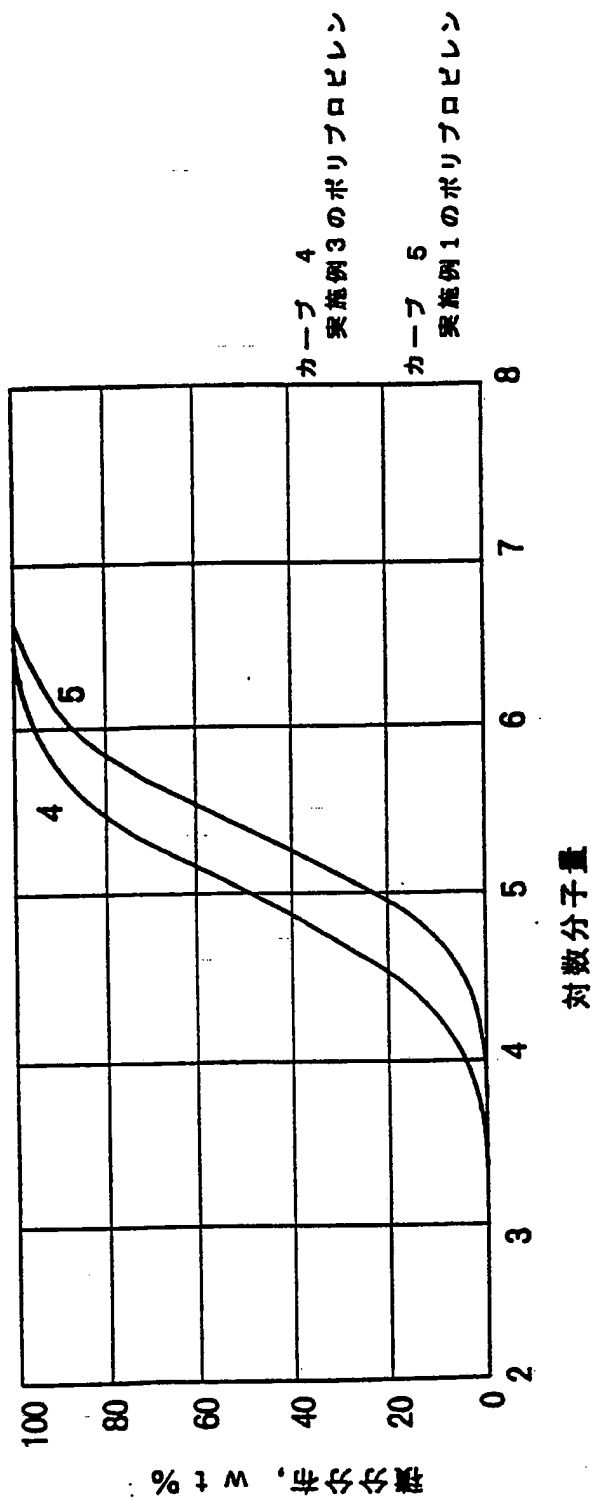


FIG.3

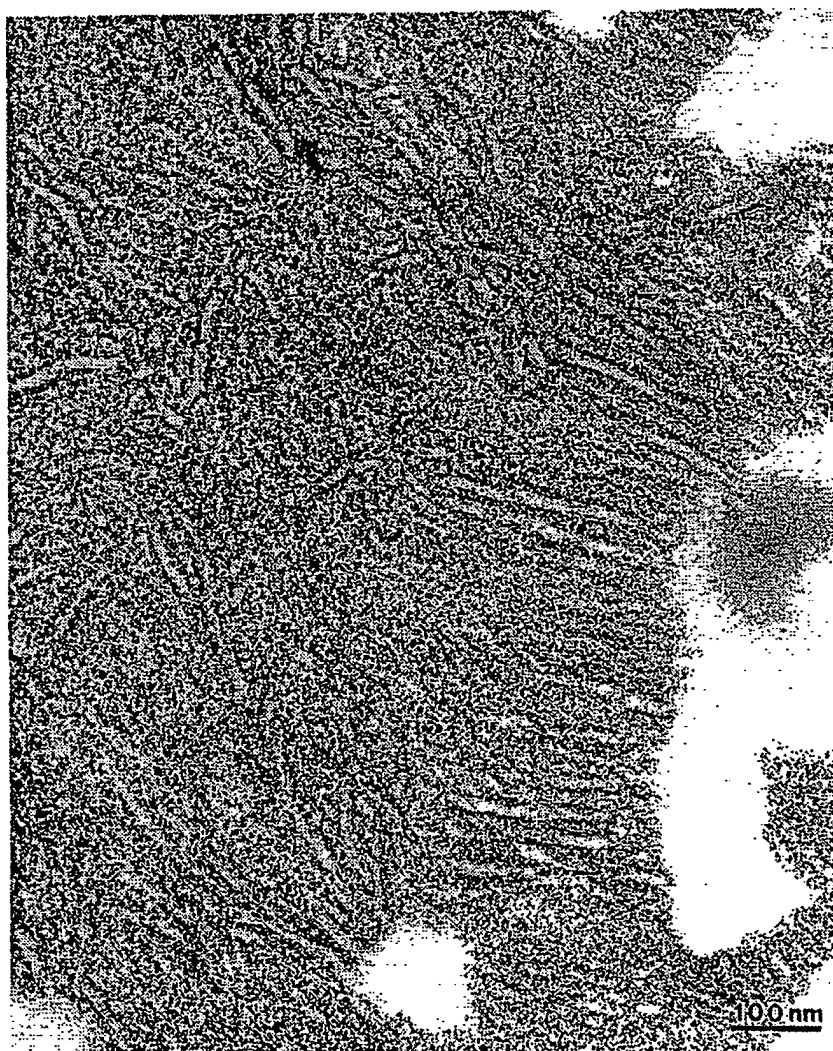
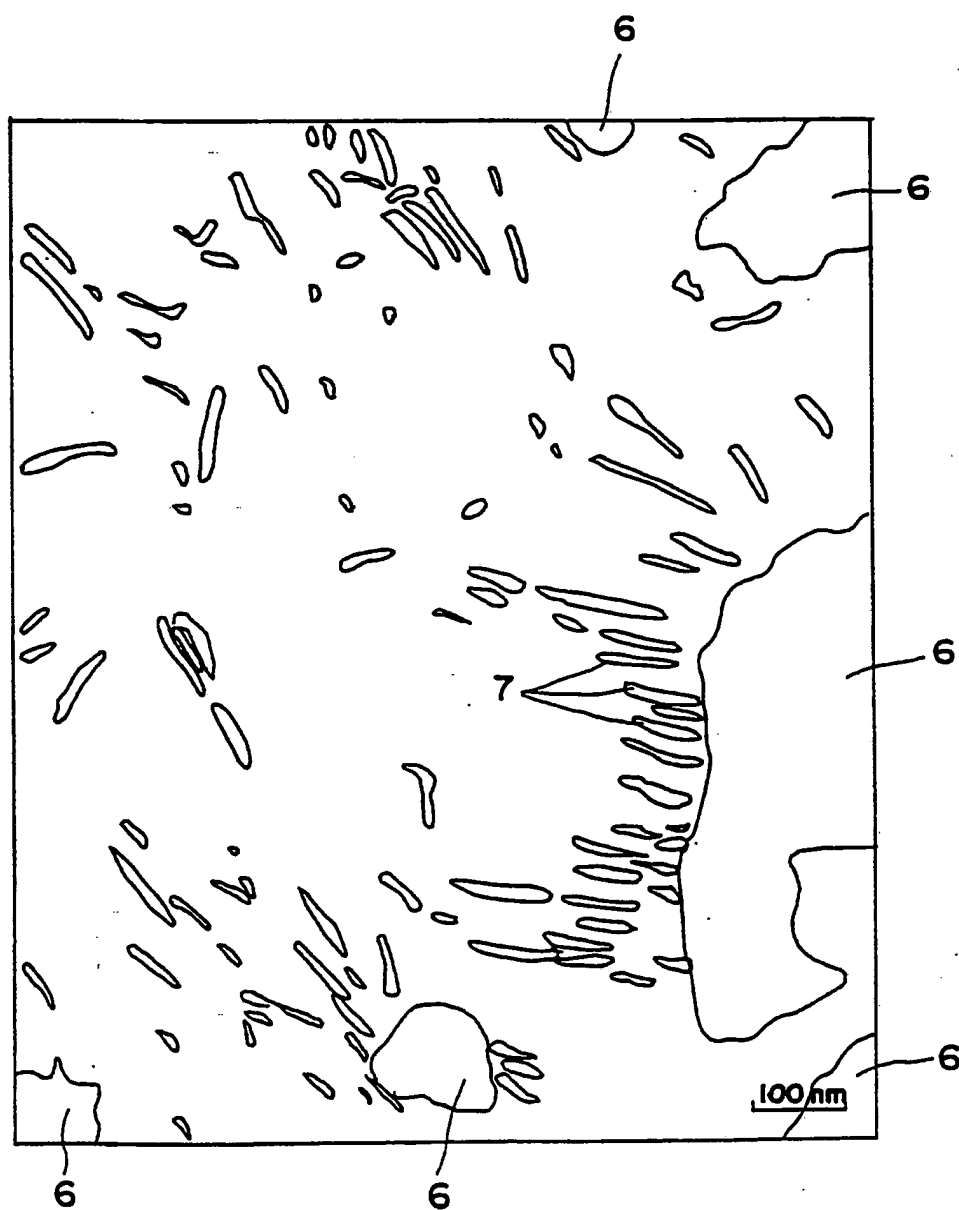


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/JP92/00834**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ H01M2/16																	
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁷ <table border="1"> <tr> <th>Classification System</th> <th>Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td>IPC</td> <td>H01M2/14-2/18</td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸			Classification System	Classification Symbols	IPC	H01M2/14-2/18											
Classification System	Classification Symbols																
IPC	H01M2/14-2/18																
Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1991 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1991																	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1"> <tr> <th>Category ⁹</th> <th>Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th>Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td>P</td> <td>JP, A, 3-219552 (Hitachi Maxell, Ltd.), September 26, 1991 (26. 09. 91)</td> <td>1, 5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, A, 2-77108 (Toray Industries, Inc.), March 16, 1990 (16. 03. 90)</td> <td>1, 5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 2-88649 (Ube Industries, Ltd.), March 28, 1990 (28. 03. 90)</td> <td>1, 5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 3-105851 (Tonen Corp.), May 2, 1991 (02. 05. 91)</td> <td>1, 5</td> </tr> </table>			Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	P	JP, A, 3-219552 (Hitachi Maxell, Ltd.), September 26, 1991 (26. 09. 91)	1, 5	Y	JP, A, 2-77108 (Toray Industries, Inc.), March 16, 1990 (16. 03. 90)	1, 5	A	JP, A, 2-88649 (Ube Industries, Ltd.), March 28, 1990 (28. 03. 90)	1, 5	A	JP, A, 3-105851 (Tonen Corp.), May 2, 1991 (02. 05. 91)	1, 5
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³															
P	JP, A, 3-219552 (Hitachi Maxell, Ltd.), September 26, 1991 (26. 09. 91)	1, 5															
Y	JP, A, 2-77108 (Toray Industries, Inc.), March 16, 1990 (16. 03. 90)	1, 5															
A	JP, A, 2-88649 (Ube Industries, Ltd.), March 28, 1990 (28. 03. 90)	1, 5															
A	JP, A, 3-105851 (Tonen Corp.), May 2, 1991 (02. 05. 91)	1, 5															
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"a" document member of the same patent family</p> </div> </div>																	
IV. CERTIFICATION <table border="1"> <tr> <td>Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td>Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td>September 9, 1992 (09. 09. 92)</td> <td>September 29, 1992 (29. 09. 92)</td> </tr> <tr> <td>International Searching Authority</td> <td>Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td>Japanese Patent Office</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	September 9, 1992 (09. 09. 92)	September 29, 1992 (29. 09. 92)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	Japanese Patent Office								
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																
September 9, 1992 (09. 09. 92)	September 29, 1992 (29. 09. 92)																
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer																
Japanese Patent Office																	

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP92 / 00834

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. H01M2/16		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	H 0 1 M 2 / 1 4 - 2 / 1 8	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1991年 日本国公開実用新案公報 1971-1991年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の ★カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
P	J P, A, 3-219552 (日立マクセル株式会社), 26. 9月. 1991 (26. 09. 91)	1, 5
Y	J P, A, 2-77108 (東レ株式会社), 16. 3月. 1990 (16. 03. 90)	1, 5
A	J P, A, 2-88649 (宇都興産株式会社), 28. 3月. 1990 (28. 03. 90)	1, 5
A	J P, A, 3-105851 (東燃株式会社), 2. 5月. 1991 (02. 05. 91)	1, 5
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
09. 09. 92	29.09.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 K 7 8 0 3
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 井 口 雅 文	